



*JP*

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q77620

Katsuhisa OHZEKI

Appln. No.: 10/670,790

Group Art Unit: 1754

Confirmation No.: 4363

Examiner: Steven J. BOS

Filed: September 26, 2003

For: METHOD OF PRODUCING METAL PARTICLES AND METAL OXIDE OBTAINED  
FROM THE PARTICLES

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Abraham J. Rosner  
Registration No. 33,276

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-287810  
Japan 2002-287824

Date: May 16, 2007

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-287810  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
している優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願

country code and number  
of our priority application,  
used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2002-287810

願 人 富士フイルム株式会社  
Applicant(s):

2007年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋 誠

【書類名】 特許願

【整理番号】 PF02312630

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C22B 3/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 大関 勝久

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076439

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 016458

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9800119

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから混合室に噴出して混合反応させるとともに混合反応液を前記混合室の径よりも小さな口径の排出口から排出することにより金属粒子を製造する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方を直進流として前記混合室の径よりも小さな口径のノズルから前記混合室に噴出し、前記直進流が前記混合室に噴出されて形成される渦粘性が最大になる以前の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することを特徴とする金属粒子の製造方法。

【請求項 2】 金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから混合室に噴出して混合反応させるとともに混合反応液を前記混合室の径よりも小さな口径の排出口から排出することにより金属粒子を製造する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方を直進流として前記混合室の径よりも小さな口径のノズルから前記混合室に噴出し、前記直進流が前記混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向において、前記直進流の速度  $V_{z0}$  が下記式 1 で表される領域の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することを特徴とする金属粒子の製造方法。

【数 1】

$$\text{式 1} \quad (1/10) V_{z0} < V_z < V_{z0}$$

ここで、 $V_{z0}$  は直進流が混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向におけるノズル出口での直進流の速度を表す。

【請求項 3】 前記直進流は糸線状であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の金属粒子の製造方法。

【請求項 4】 前記直進流の噴出時の流速に対して、前記他方の流の噴出時の流速が同等以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属粒子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は金属粒子の製造方法に関し、特にナノ領域の金属微粒子の製造方法および該微粒子含有分散液の製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

金属粒子は、例えば、気相中に高温で蒸発させた金属の蒸気を供給し、ガス分子との衝突により急冷させて微粒子を形成する気相法、金属イオンを溶解した溶液に還元剤を添加して金属イオンの還元を行う溶液法（以下、液相法ともいう）などにより合成することができる。

**【0003】**

これらの方法のなかで液相法は比較的安価に大量合成できる長所を有する。液相法は通常の場合、攪拌器を備えた反応容器内に金属カチオン溶液と還元剤溶液とを添加して行われ、初期の添加によって核形成が起こり、その後の添加によって結晶成長が起こる。例えばハロゲン化銀粒子形成で用いられる様々な方法がある（例えば、特許文献1～5参照。）。しかし、このような方法で核形成を行う場合、いずれの攪拌方法を用いても、反応容器内を液が循環するために核形成と核成長が並行して起こり、単分散な核を生成することが困難である。

**【0004】**

また、機械的攪拌を伴わずに混合を行うため、添加液の循環が存在しない方法もある（例えば、特許文献6～7参照。）。しかし、これらの方法では、強力な攪拌が存在しないために混合力が不十分である。また、パイプ中で2液を混合する方法も開示されている（例えば、特許文献8～9参照。）。この場合にも添加液の循環は生じないが、添加液は、一定方向に流れるいわゆるプラグフロウ（plug flow）であるため、混合は高速流に伴う乱流の発生に頼らざるを得ない。従って、プラグフロウで十分な乱流を発生するためには非常に高速な流れを持続する必要がある、その実施には困難を伴うものである。

機械的攪拌を伴わずに十分な混合力を保つために、添加液を直線状の噴流とし

てその運動エネルギーによって混合を行う方法がある。例えば、そのような噴流の運動エネルギーを利用するハロゲン化銀写真乳剤の製造方法も開示されている（例えば、特許文献 1 0 参照）。しかし、該特許文献 1 0 に開示されている方法はシングルジェット法による製造方法であり、用いられている運動エネルギーでは反応容器全体の混合を行うには不十分なため、機械的攪拌が併用されている。

#### 【 0 0 0 5 】

また、二種類の水溶液の少なくとも一方を高い流速を持つ直線状の噴流とし、前記二種類の溶液を短時間内に混合してハロゲン化銀粒子を連続的に生成する方法も知られている（例えば、特許文献 1 1 ～ 1 2 参照。）。しかし、これらの方法では、高い流速を利用しても、ミクロな混合にとっては不十分であり、さらなる改良が望まれていた。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【特許文献 1】

特開平 7 - 2 1 9 0 9 2 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 8 - 1 7 1 1 5 6 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 4 - 2 8 3 7 4 1 号公報

##### 【特許文献 4】

特公平 8 - 2 2 7 3 9 号公報

##### 【特許文献 5】

米国特許第 3, 7 8 2, 9 5 4 号明細書

##### 【特許文献 6】

特開平 4 - 1 3 9 4 4 0 号公報

##### 【特許文献 7】

特表平 6 - 5 0 7 2 5 5 号公報

##### 【特許文献 8】

米国特許第 5, 1 0 4, 7 8 6 号明細書

##### 【特許文献 9】

特開平 11-38539 号公報、

【特許文献 10】

特開平 8-334848 号公報

【特許文献 11】

特開 2000-338620 号公報

【特許文献 12】

特開 2001-290231 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、サイズのそろった単分散な金属粒子を連続的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下の手段によって達成される。

すなわち、本発明は、

(1) 金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから混合室に噴出して混合反応させるとともに混合反応液を前記混合室の径よりも小さな口径の排出口から排出することにより金属粒子を製造する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方を直進流として前記混合室の径よりも小さな口径のノズルから前記混合室に噴出し、前記直進流が前記混合室に噴出されて形成される渦粘性が最大になる以前の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することを特徴とする金属粒子の製造方法、

(2) 金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから混合室に噴出して混合反応させるとともに混合反応液を前記混合室の径よりも小さな口径の排出口から排出することにより金属粒子を製造する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方を直進流として前記混合室の径よりも小さな口径のノズルから前記混合室に噴出し、前記直進流が前記混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向において、前記直進流の速度  $V_z$  が下記式 1 で表される領域の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することを特徴とする金

属粒子の製造方法、

【0009】

【数2】

$$\text{式 1} \quad (1/10) V_{z0} < V_z < V_{z0}$$

ここで、 $V_{z0}$ は直進流が混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向におけるノズル出口での直進流の速度を表す、

(3) 前記直進流は糸線状であることを特徴とする(1)または(2)項記載の金属粒子の製造方法、及び、

(4) 前記直進流の噴出時の流速に対して、前記他方の流の噴出時の流速が同等以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の金属粒子の製造方法

を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

流体の流れには大きく異なる2つの流動様式がある。一つは層流で、各部の流体粒子が流れの方向には前後の順序をくずすことなく、また流れの方向に垂直に隣接する粒子は相互に位置を入れかえることはなく整然と流れる場合である。他の一つは乱流で、各部の流体粒子は前後あるいは横方向に不規則に運動する場合である。流れが層流から乱流に遷移するのはレイノルズ数が一定の値に達したときである。

物質は、乱流において、いわゆる流れ（以降、平均流という）と平均流とは方向の異なる渦（以降、渦流という）の二つの要因によって混合される。微小領域において高い攪拌効率を得るためには、渦流による混合を行う必要がある。従来技術の欄で述べた、たとえば特許文献8に開示されているような従来法を用い、渦流を発生させる場合、レイノルズ数が数万の装置を用いたとしても混合が十分とはいえない。しかし、本発明者らは、流速を短時間に減少させることで、流体の運動エネルギーを平均流から渦流へと変換することができ、攪拌混合効率が



きく高められることを見いだした。

#### 【0011】

流体の運動が乱流の場合には、見かけ上粘度の値が非常に大きくなる。この見かけ上の粘度が「渦粘性」である。平均流から渦流への変化は渦粘性として評価することができる。そこで、本発明では大きな渦粘性が発生する場に反応すべき複数の溶液を導入することを特徴とするものである。

#### 【0012】

噴流が渦粘性を発生する場合、噴流の速度は大きいほど減速時の渦流発生も大きくでき、混合に有利である。一方、従来の方法では、大きな噴流速度を発生させるためには高圧を発生させる必要があり、製造上の負担が大きいといった問題があった。しかし、本発明では、噴流の減速領域、すなわち混合室への噴出速度が比較的小さい場合にも高い混合効率が得られるものである。そのため、製造上の負荷を大きく低減することが可能となるものである。

#### 【0013】

本発明の製造方法で製造される金属粒子のサイズは特に限定されるものではないが、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{nm}$ 以下のナノ粒子とも呼ばれる金属微粒子であることがさらに好ましい。

また、本発明において、粒子が単分散であるとは、粒子サイズの変動係数が好ましくは20%未満、より好ましくは15%未満であることをいう。

#### 【0014】

本発明の好ましい態様は、金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な混合室に噴出して混合反応させると共に混合反応液を前記混合室の径よりも小径な排出口から排出することで金属微粒子を形成する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方の液を乱流の直進流として前記混合室に噴出し、該直進流が小径なノズルから大径な混合室に噴出されることで形成される渦粘性が最大になる以前の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することにより前記一方の液と他方の液を瞬時に混合反応するものである。

#### 【0015】

また、本発明の別の好ましい態様は、金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な混合室に噴出して混合反応させると共に混合反応液を前記混合室の径よりも小径な排出口から排出することで金属微粒子を形成する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方の液を乱流の直進流として前記混合室に噴出し、該直進流が最大流速の  $1/10$  以下に減少する以前の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することにより前記一方の液と他方の液を瞬時に混合反応するものである。

#### 【0016】

次に、本発明の製造方法を実施するための好ましい装置について説明する。金属塩溶液と還元剤溶液とを静的混合装置で混合して反応させることにより金属微粒子を形成する金属微粒子の形成装置において、前記静的混合装置は、前記金属塩溶液と還元剤溶液とを混合して反応させる筒状の混合室が形成された混合器と、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方の液を噴流の直進流として前記混合室に噴出させる第1ノズルと、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として前記混合室に噴出すると共に、前記第1ノズルから噴出される直進流によって前記混合室に発生する渦粘性が最大になる以前の位置から噴出されるように位置決めされた第2ノズルと、前記混合室で混合されて反応した混合反応液を該混合室から排出する排出口と、を有し、前記混合室の筒径は、前記第1ノズル、第2ノズル及び排出口の口径よりも大径に形成されている。

#### 【0017】

また、別の好ましい態様においては、金属塩溶液と還元剤溶液とを静的混合装置で混合して反応させることにより金属微粒子を形成する金属微粒子の形成装置において、前記静的混合装置は、前記金属塩溶液と還元剤溶液とを混合して反応させる筒状の混合室が形成された混合器に、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方の液を乱流の直進流として前記混合室に噴出させる第1ノズルと、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として前記混合室に噴出すると共に、前記第1ノズルから噴出される直進流が

噴出時における最大流速の  $1/10$  以下に減少する以前の位置から噴出されるように位置決めされた第 2 ノズルと、前記混合室で混合されて反応した混合反応液を該混合室から排出する排出口と、を有し、前記混合室の筒径は、前記第 1 ノズル、第 2 ノズル及び排出口の口径よりも大径に形成されている。

#### 【0 0 1 8】

本発明では直進流は噴流として混合室に導入されるものである。

また、本発明で、「他方の液を直進流に対してほぼ直交する直交流として混合室に噴出する」とは、直交流が直進流に対して完全に直交しなくても、直交する速度ベクトル成分を主成分とするものであればよいことを意味する。

また、「静的混合装置」とは、混合場に攪拌機等の攪拌手段を有していない装置をいうものである。

#### 【0 0 1 9】

従来の静的混合装置のように、金属塩溶液の高速乱流と還元剤溶液の高速乱流とを T 字管や Y 字管のような非常に狭い配管の交点で衝突させて、その衝突場において瞬時に混合反応させるのではなく、本発明では、乱流場での混合性評価として知られている渦粘性に着目し、静的混合装置内で還元剤溶液（又は金属塩溶液）の例えば糸線状の直進流と、金属塩溶液（又は還元剤溶液）を直交流として混合室に添加し、直進流に同伴されることで形成される渦粘性を利用することで、両液を瞬時に混合反応させるようにしたものである。

#### 【0 0 2 0】

即ち、本発明に用いられる静的混合装置は、筒状の混合室が形成された混合器に、混合室の径よりも小さな口径の第 1 ノズルと第 2 ノズルを形成し、小径なノズルからそれよりも大径な混合室に液を噴出することで渦粘性が形成されるようにすると共に、排出口の口径を絞って混合室に圧力が付与されるようにすることで、混合室にキャビテーションによる気液界面が形成されにくくなるように構成したものである。

#### 【0 0 2 1】

更に、金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方の液を第 1 ノズルから噴出した直進流により渦粘性を形成する際に、第 1 ノズルから少し離れた噴出距離の位置で

渦粘性が最大になり、この最大渦粘性の位置で両液の混合効率が最大になることに着目し、他方の液である直交流を渦粘性が最大になる以前の位置から混合室に噴出されるように第1ノズルと第2ノズルの位置関係を規定するものである。渦粘性が最大になる位置は、流動解析ソフトとして既に日本で市販されている数値解析ソフト（例えば、アールフロー社製、R-Flow（商品名））を用いて予めシミュレーションを行い、渦粘性が出現する領域を把握し、この中心ポイントを把握し、このポイントより直進流の噴射ノズル側に第2のノズルである直交流を添加する位置を決定することができる。

#### 【0022】

また、混合室において渦粘性が最大になる位置は、第1ノズルからの直進流の最大速度が $1/10$ に減少する位置に略相当するので、直進流が最大流速の $1/10$ 以下に減少する以前に直交流を噴出するように第2ノズルを位置決めしてもよい。そのことにより、一方の液の直進流の速度が $1/10$ 以下に減少する以前の位置に、他方の液を噴出して、両液を混合することができる。

#### 【0023】

本発明でいう、直進流の速度が $1/10$ 以下に減少する以前の位置に、他方の液を噴出して、両液を混合するとは、該直進流が噴出した際の最大速度を有する方向（Z方向）において、直進流の速度 $V_z$ が下記式1で表される領域の位置に、他方の液の噴出口が設置され、他方の液を直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出することを意味する。

#### 【0024】

#### 【数3】

$$\text{式1} \quad (1/10) V_{z0} < V_z < V_{z0}$$

#### 【0025】

ここで、 $V_{z0}$ は直進流が混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向におけるノズル出口での直進流の速度を表す

#### 【0026】

前記他方の液の噴出口は、前記直進流の速度が  $(1/4) V_z$   $0 < V_z < V_z$   $0$  表させるされる領域の位置に設置されていることが好ましく、 $(1/2) V_z$   $0 < V_z < V_z$   $0$  で表される領域の位置に設置されていることがさらに好ましい。

なお、求めようとする位置の  $V_z$  は、例えば、有限差分法を用いた数値流体解析により計算することができる。

また、「混合室」とは、直進流が減速する領域であり、「減速領域」とも呼ばれるものである。

#### 【0027】

更に、渦粘性を利用して直交流と直進流とを効率良く混合するには、直交流の噴出時の噴出流速を直進流の噴出時の噴出流速に対し同等以下、好ましくは  $1/10$  以下にして高速な直進流に同伴される同伴流に直交流が巻き込まれるようにすることが好ましい。

#### 【0028】

このように、本発明は、静的混合装置での混合状態を最適化することができるので、粒子サイズが小さく単分散性に優れた金属粒子を形成することができる。

#### 【0029】

以下添付図面にしたがって、本発明にかかる金属粒子の製造方法およびそれに用いられる装置の好ましい実施の形態について詳説する。

#### 【0030】

図1は、本発明に用いられる静的混合装置12の構造を示した概念図である。図1に示すように、静的混合装置12は、金属塩溶液Xと還元剤溶液Yとを混合して反応させる筒状の混合室20が形成された混合器22の一端側開口に、還元剤溶液Yを混合室20に導入する第一の導管24が接続されるとともに、他端側開口に混合室20で混合反応された混合反応液40の排出管26が接続される。また、混合器22の側面側で第1の導管24の出口近傍に、金属塩溶液Xを混合室20に導入する第2の導管28が接続される。尚、本実施の形態では、第1の導管24から還元剤溶液Yを導入し、第2の導管28から金属塩溶液Xを導入するようにしたが、両液を逆にしてもよい。また、排出管26の接続位置は、混合

器 22 の他端側近傍であれば、混合器 22 の側面部に接続してもよい。

#### 【0031】

第 1 の導管 24 と第 2 の導管 28 の先端内部には、それぞれ第 1 のオリフィス 30 と第 2 のオリフィス 32 が形成され、これにより、第 1 の導管 24 と第 2 の導管 28 には乱流の液体を噴射する第 1 ノズル 34 と第 2 ノズル 36 が形成される。また、 $L$  は混合室 20 の長さ、 $D_1$  は混合室 20 の径、 $D_2$  は第 1 ノズル 34 の口径（オリフィス径）、 $D_3$  は第 2 ノズル 36 の口径（オリフィス径）、 $D_4$  は排出管 26 の口径をそれぞれ示すものである。また、 $Z$  は第 1 ノズル 34 から噴出する際の還元剤溶液 Y の最大速度を示す方向である。

第 1 ノズルから噴出する溶液の速度は  $10\text{ m/sec}$  以上  $360\text{ m/sec}$  以下が好ましく、 $10\text{ m/sec}$  以上  $100\text{ m/sec}$  以下が特に好ましい。

#### 【0032】

ブロック状のオリフィス材 23 に、第 1 及び第 2 のオリフィス 30、32 を穿設加工する方法としては、金属、セラミックス、ガラス等のオリフィス材 23 に  $100\text{ }\mu\text{m}$  程度の噴出孔を精密に開ける加工方法として公知のマイクロ切削加工、マイクロ研削加工、噴射加工、マイクロ放電加工、LIGA 法、レーザー加工、SPM 加工等を好適に使用できる。

#### 【0033】

オリフィス材 23 の材質としては、加工性が良く、硬度がダイヤモンドに近い材質のものが好ましい。従って、ダイヤモンド以外の材質としては、種々の金属や金属合金に焼入れ、窒化処理、焼結処理等の硬化処理したものを好適に使用することができる。また、セラミックスも硬度が高く、ダイヤモンドよりも加工性が優れているので好適に使用できる。尚、本実施の形態では、第 1 ノズル 34 及び第 2 ノズル 36 の絞り構造としてオリフィスの例で説明するが、乱流の液体を噴射する機能を有するものであれば、オリフィスに限らず他の方法を用いることができる。

#### 【0034】

また、第 1 の導管 24 と第 2 の導管 28 には、図示しない加圧手段が設けられ、還元剤溶液 Y と金属塩溶液 X とが第 1 及び第 2 ノズル 34、36 に加圧供給さ

れる。液体に高圧力をかける加圧手段としては、種々の手段が知られており何れの手段も使用可能であるが、比較的入手し易く安価な手段としてはプランジャーポンプや増圧ポンプのような往復ポンプを使用することが好ましい。また、往復ポンプほど高圧を発生することはできないが、ロータリポンプの中にも高圧発生型のものがあるので、このようなポンプを使用することもできる。

#### 【0035】

そして、第1ノズル34から還元剤溶液Yが乱流の直進流Aとして混合室20に噴出され、第2ノズル36から金属塩溶液Xが直進流Aに対して略直交する直交流Bとして混合室20に噴出されて2つの溶液が混合して反応し、金属微粒子を含む混合反応液40が形成される。この場合、直交流Bが直進流Aに対して90の角度で完全に直交しなくても、直交する速度ベクトル成分を主成分とするものであればよい。また、図1では直交流Bを噴出する第2ノズル36を混合器22の上側に配置しているが、混合器22の下側に配置しても側方側に配置してもよく、要は直交流Bが直進流Aに対してほぼ直交するように噴出できればよい。

#### 【0036】

図2は、かかる混合反応を模式的に示したものである。乱流の高速な直進流Aに同伴される同伴流に、直進流Aに対して略直交方向から噴出される直交流Bを巻き込むことにより、乱流の直進流Aと直交流Bとが混ざり合って発生する大きな渦粘性を利用することで高性能な混合効率を得るものである。ここで、斜線で示すCは渦粘性を模式的に示すものである。また、Pは渦粘性Cの略中心部を示すものである。

#### 【0037】

静的混合装置12の上記した混合室20、第1及び第2ノズル34、36、排出管26は次の関係を有するように形成される。即ち、混合室20に渦粘性が形成されることが必要である。渦粘性を形成するために直進流Aを減速する。そのために混合室20の径 $D_1$ が第1ノズル34の口径 $D_2$ よりも大径に形成される。直進流Aの作る渦粘性は混合効率を良くする上で重要であり、第1ノズル34の口径 $D_2$ に対する混合室20の径 $D_1$ の寸法比は、1.1倍～1000倍の範囲が好ましく、更に好ましくは1.1倍～100倍の範囲である。

## 【0038】

また、直交流Bが直進流Aに巻き込まれ易くするためには、直交流Bの噴出流速は直進流Aの噴出流速の同等以下であることが好ましく、具体的には直進流Aの噴出流速に対する直交流Bの噴出流速の流速比は、0.01倍～0.4倍、更に好ましくは0.01倍～0.1倍がよい。なお、直進流Aの噴出速度は、前記の第1ノズルから噴出する溶液の速度と同じである。

## 【0039】

直交流Bの噴出口となる導入ノズル（第2ノズル）の位置は非常に重要である。直進流Aが小径な第1ノズル34からそれよりも大径な混合室20に噴出されることにより形成される渦粘性Cが最大になる以前の位置で直交流Bを混合室20に噴出させることが必要であり、第1ノズル34と渦粘性Cの最大位置との間に第2ノズル36を配置することが必要である。従って、渦粘性Cが最大になる位置を知る必要があるが、渦粘性Cが最大になる混合室20の位置は、流動解析ソフトとして既に日本で市販されて流動解析ソフトとして良く知られているアールフロー社製の数値解析ソフト、R-Flowを用いて予めシミュレーションを行うことによって把握することができる。この場合、図2から分かるように、渦粘性Cが最大になる位置はピンポイントではなく領域を有するので、渦粘性Cの最大位置を渦粘性Cの略中心部であるポイントPとすればよい。従って、ポイントP以前に第2ノズル36を位置決めすればよいが、より好ましくは渦粘性Cの形成初期の段階で直交流Bを噴出できるように第2ノズル位置を位置決めするのが好ましい。また、直交流Bの導入ノズルは複数であってもよい。

## 【0040】

ちなみに、渦粘性Cを形成する混合室20がない場合や第1ノズル34と第2ノズル36の位置関係が適切でない場合には、直進流Aは途中から添加された直交流Bを伴って混合される以前に混合場から持ち出されるか、完全に混合するためには非常に長い混合場が必要になり、最初に混合されたものと最後に混合されたものの時間間隔が長くなり、金属微粒子の粒子サイズ分布が大きくなる。

## 【0041】

また、上記の数値解析ソフトで解析すると、渦粘性Cが出現する領域Pは直進



流 A の流速と関係があり、直進流 A の最大流速（通常は第 1 ノズル出口での流速）が  $1/10$  に減少する以前の位置に略相当する。従って、直進流 A の最大流速が  $1/10$  に減少する位置を計算して、そのポイント以前に直交流 B を噴出できるように第 2 ノズル 36 を位置決めすれば、ポイント P を計算する必要もない。高い渦粘性は高速流体が減速する際に発生するものであるから、減速が終了する以前に混合を行う必要があるものである。

#### 【0042】

すなわち直進流 A が噴出した際の最大速度を有する方向（Z 方向）において、該直進流の速度  $V_z$  が下記式 1 で表される領域の位置に、直交流 B の噴出口である第 2 ノズル 36 が設置されているものである。

#### 【0043】

#### 【数 4】

$$\text{式 1} \quad (1/10) V_{z0} < V_z < V_{z0}$$

#### 【0044】

ここで、 $V_{z0}$  は直進流が混合室へ噴出した際の最大速度を示す方向におけるノズル出口での直進流の速度を表す。

#### 【0045】

また、最大の渦粘性 C を混合室 20 に形成するために必要な混合室 20 の長さ L（図 1 参照）を確保する必要があるが、あまり長すぎると混合反応液 40 が混合室 20 で滞留や逆流が生じ易くなり、金属粒子の粒子サイズの微粒子化や単分散性に悪影響を及ぼす。従って、混合室 20 の長さ L は第 1 ノズル 34 から渦粘性 C の最大位置であるポイント P までの距離の 2 倍～5 倍が好ましく、更に好ましくは 2 倍～3 倍がよい。

#### 【0046】

更に、小径な第 1 ノズル 34 や第 2 ノズル 36 からそれよりも大径な混合室 20 に高速流で液体が噴出されると、キャビテーションを起こし易く、このキャビテーションにより混合室 20 に気液界面が形成されて混合効率を低下させる。従

って、渦粘性Cを利用して混合効率を上げるためには、混合室20に気液界面が形成されないようにすることが必要である。従って、図1のように、排出管26の口径 $D_4$ を第3のオリフィス38で絞って混合室20の筒径 $D_1$ よりも小さくし、混合室20の圧力を上げた状態で混合することが必要である。これにより、キャビテーションを解消できるので、混合効率が一層向上する。尚、排出管26内の混合に寄与しない部分での滞留時間を極力短くする為、混合室20内の出口を絞ると共に、少なくとも混合室20の筒径 $D_1$ よりも小さな内径の排出管26を極力短くして成長用タンク（図示せず）に接続するとよい。排出管26の口径 $D_4$ に対する混合室20の径 $D_1$ の寸法比は、1.4～10倍の範囲が好ましく、更に好ましくは2～5倍の範囲である。

#### 【0047】

また、第1ノズル34及び第2ノズル36から混合室20へ噴出される噴出流形状は第1及び第2ノズル34、36に設けた第1及び第2のオリフィス30、32により規制され、この噴出流形状は混合性能に影響する。従って、混合反応の目的に応じて、糸線状、円錐状、スリット状、扇状等の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30を適宜使用することが好ましい。例えば、ミリ秒オーダーの非常に反応速度の速い反応の場合には、瞬時にできるだけ狭い範囲で渦粘性Cが最大になるように直進流Aと直交流Bを噴出させることが必要であり、糸線状の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。また、反応速度が比較的遅い場合には、できるだけ広い範囲で渦粘性Cが最大になるように直進流Aと直交流Bを噴出させて、直進流Aが作る同伴界面積を増やす方がよく、この場合には薄膜な噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。また、ミリ秒オーダーの非常に反応速度と比較的遅い反応速度との中間的な反応速度の場合には、円錐状の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。

#### 【0048】

図3～図6は糸線状、円錐状、スリット状、扇状の各噴出流形状を形成するためのオリフィスを図示したものであり、それぞれの図における（a）はオリフィス先端側から見た図、（b）はオリフィスの縦断面図、（c）はオリフィスの横断面図である。

## 【0049】

図3は、糸線状の直進流Aを混合室20に噴出するための第1のオリフィス30であり真っ直ぐな糸線状に形成される。図4は、円錐状の直進流Aを混合室20に噴出するための第1のオリフィス30であり先端部が開いたラッパ管状に形成される。図5は、薄膜の直進流Aを混合室20に噴出するための第1のオリフィス30であり矩形なスリット状に形成される。図6は、扇状な薄膜の直進流Aを混合室20に噴出するための第1のオリフィス30であり、先端部が扇状に拡張して形成される。

## 【0050】

尚、図5に示したスリット状の第1のオリフィス30のように、管路の断面が円形でない場合のレイノルズ数に関しては『化学工学通論』（疋田晴夫著、朝倉書店）に、次のように取り扱えることが示されている。すなわち、Sを「断面積」、 $l_p$ を「流体が接触している固体壁周辺の長さ」としたとき、相当直径 $D_e$ は、 $D_e = 4S / l_p$ で定義される。スリット状のオリフィスは閉溝構造であることから、短辺をa、長辺をbとすれば、 $l_p = 2(a + b)$ で示される。従って、相当直径 $D_e$ は、以下の式(2)で示される。

## 【0051】

## 【数5】

$$D_e = 4(ab) / 2(a + b) = 2ab / (a + b) \cdots \text{式(2)}$$

## 【0052】

本発明で表現する乱流を計算する場合、円相当直径として式(2)で計算された $D_e$ が使用される。

## 【0053】

次に、上記の如く構成した静的混合装置12を用いて金属粒子を形成する方法を説明する。

まず、第1ノズル34から還元剤溶液Yを乱流の直進流Aとして混合室20に

噴出し、該直進流 A が小径な第 1 ノズル 34 から大径な混合室 20 に噴出されることで形成される渦粘性 C が最大になる以前の位置に、又は直進流 A の最大流速が  $1/10$  以下に減少する以前の位置に、第 2 ノズル 36 から金属塩溶液 X を直進流 A に対して略直交する直交流 B として噴出して直進流 A に同伴させることにより 2 つの溶液を瞬時に混合して反応させ、混合反応液 40 を排出管 26 から排出する。

#### 【0054】

かかる渦粘性 C を利用した混合反応において、混合室 20 での混合反応性を向上させるためには 2 つの方法がある。

#### 【0055】

1 つ目の方法は、直進流 A を糸線状の高速流で噴射して、瞬時にできるだけ狭い範囲で渦粘性 C が最大になるようにする方法である。この為には、直進流 A を噴出する第 1 ノズル 34 の第 1 のオリフィス 30 として、図 3 の糸線状の噴出流を形成する第 1 のオリフィス 30 を用いるとよい。

#### 【0056】

混合という観点では、直進流 A は高速流の方が良いが、この反応生成物を所望の粒子サイズ、サイズ分布に制御する為には高速流により発生する液液摩擦による摩擦熱の反応への影響を考慮しなくてはならない。このような対策として、予め反応液の温度を低くして使用する、又は、添加配管、オリフィス部、混合室部、排出部を二重構造にし冷却して使用する、或いは、その両方を行うなどが効果的である。また、高速流は噴出する流量に応じて加えられる噴出圧力と第 1 のオリフィス 30 の内径とで決定されるので、より高速流を作るためには、第 1 のオリフィス 30 の内径をできる限り小さくし、液体に加える圧力を上げなくてはならない。従って、高速流になればなるほど第 1 のオリフィス 30 の磨耗が問題になるが、耐久性の良いダイヤモンド等を使用することで対応可能である。

#### 【0057】

2 つ目の方法は、直進流 A を薄膜状の噴出流形状とし、直進流 A が作る同伴界面積を増やす方法である。この為には、直進流 A の噴出する第 1 ノズル 34 の第 1 のオリフィス 30 として、図 5 及び図 6 に示したスリット状や扇状の噴出流形

状を形成する第1のオリフィス30を用いるとよい。この場合、直交流Bが直進流Aの薄膜を破らないように直交流Bの噴出流速を調整することが必要である。また、より好ましくは、第2ノズル36の第2のオリフィス32も図5や図6のようにして、直交流Bも直進流Aと同様にスリット状や扇状の薄膜な噴出流形状にするとよい。

#### 【0058】

この2つ目の方法は、より大きな渦粘性領域を確保することができるので、直進流Aの噴出流速を糸線状の噴出流形状の場合より小さくしても良好な混合性能を得ることができる。従って、第1及び第2のオリフィス30、32の磨耗性が改善され、加工性の良い金属、金属処理品、セラミックスなどでオリフィスを製作することが可能になると共に、直進流の流速を小さくすることで、摩擦熱の発生を抑制することができるので、より微粒子の金属粒子を形成することが可能となる。

#### 【0059】

このように、本発明に用いられる静的混合装置12は、従来にない発想のもとに構成されたもので、この静的混合装置12を使用することにより次の効果を得ることができる。

#### 【0060】

①静的混合装置を渦粘性を発生させる構造にすることにより、静的混合における最適な混合反応状態を得ることができるので、微粒子で単分散性の良い金属粒子を形成することができる。

#### 【0061】

②渦粘性を利用して混合反応させることで、還元剤溶液Yや金属塩溶液Xの噴出流速を遅くしても良好な混合性能を得ることができるので、噴出圧力を下げることができる。これにより、装置の製作のし易さ、安定性及び安全性を向上できる。特に、第1及び第2のオリフィス30、32の材質として、ダイヤモンド以外の低価で加工性の良いものに変えることが可能になる。

#### 【0062】

③少なくとも直進流を薄膜状にして噴出することにより、還元剤溶液Yと金属

塩溶液Xの高濃度での混合反応が可能になる。これにより、工業的に採算がとれる高濃度レベルで金属粒子の種粒子を形成したり、種粒子を成長させたりすることが可能となる。

#### 【0063】

本発明において、金属粒子を形成する金属としては、Ib族(Cu、Ag、Au)、Ia族(Mg、Ca、Srなど)、IIb族(Zn、Cd、Hg)、IIIa族(Sc、Y、Euなど)、ホウ素を除くIIIb族(Al、Ga、In、Tl)、IVa族(Ti、Zrなど)、炭素とケイ素を除くIVb族(Ge、Sn、Pb)、Va族(V、Nb、Taなど)、窒素とリンを除くVb族(As、Sb、Bi)、VIa族(Cr、Mo、Wなど)、VIIa族(Mn、Tc、Reなど)、VIII族(Fe、Ru、Co、Ni、Pdなど)の各元素が挙げられる。

また、本発明に用いられる還元剤としては、特に制限するものではないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化還元電位がより卑な金属塩、 $\text{NaBH}_4$ 、ヒドラジン塩、水素ガス等の無機還元剤またはアミン系やジオール系化合物等の有機還元剤が挙げられる。

本発明では、上記金属の塩および上記還元剤をそれぞれ水またはアルコールなどの適当な有機溶媒に溶解し金属塩溶液および還元剤溶液として用いられる。これら金属塩溶液と還元剤溶液は、それぞれ単独の金属塩または還元剤を含む溶液であっても、複数の混合物を含む溶液であってもよい。

#### 【0064】

本発明に用いられる金属塩溶液および還元剤溶液の濃度は、任意に設定できるがサイズ制御および生産性の観点から0.05モル/リットル以上5モル/リットル以下が好ましく、0.1モル/リットル以上1モル/リットル以下がさらに好ましい。また溶液の温度は5℃以上75℃以下が好ましい。

本発明において、接触界面における、金属塩溶液および還元剤溶液の流量は好ましくは0.05～1000ml/分、より好ましくは0.1～100ml/分とするものである。また金属塩溶液および還元剤溶液の流量は等しくても異なってもよい。

#### 【0065】

本発明に用いられる金属塩溶液および還元剤溶液の少なくとも一方に、金属粒

子表面に吸着する、吸着性化合物（分散剤）を含有させることが望ましい。吸着性化合物により粒子表面を表面修飾した状態で溶媒中に分散することができ、安定な粒子含有分散液（コロイド分散液）が得られる。この場合の吸着性化合物の使用量は分散性を十分に高める程度であればよく特に制限はない。

吸着性化合物としては、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SOOH$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-COOH$  含有化合物などが有効であり、これらのうち  $-SH$ 、 $-NH_2$  または  $-COOH$  含有化合物が好ましい。親水性コロイドの場合には、親水性基（例えば、 $-SO_3M$  や  $-COOM$  [M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム分子等を表わす]）を有する吸着性化合物を使用するのが好ましい。また、アニオン性界面活性剤（例えば、エアロゾル OT やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等）や親水性高分子（例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチン等）も使用することができる。

なお、粒子の表面が吸着性化合物や親水性高分子などで表面修飾されていることは、電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM）などの高分解能の透過型電子顕微鏡（TEM）で粒子間に一定の間隔があること、および化学分析により確認できる。

#### 【0066】

本発明において、粒子含有分散液の分散溶媒としては、水、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の分散性を考慮して単独または

二種以上を組み合わせて用いることができる。

コロイド分散溶媒は、前記金属塩溶液または還元剤溶液の溶媒と同じであっても異なってもよい。異なる場合は脱塩処理時に溶媒置換することにより実施できる。

#### 【0067】

上記静的混合器で合成された金属粒子を別の反応容器に導入し、結晶成長させることによって、より大きいサイズの粒子を得ることができる。この結晶成長による、より大きなサイズの粒子の製造方法は、特に制限がなく、常法によることができる。この場合の反応容器としては、特開平7-219092号公報、同8-171156号公報、同4-283741号公報、特公平8-22739号公報、米国特許第3,782,954号明細書などに記載されているような攪拌混合による混合器も可能である。この反応容器中にはさらに金属塩溶液および還元剤溶液を添加してもよい。

#### 【0068】

また、上記静的混合器で合成された金属粒子を別の反応容器に導入し、この中に別の金属塩溶液および還元剤溶液を添加して反応させることにより、該金属粒子をコア（核）に、別の金属をシェル（殻）とした複合金属粒子を得ることができる。この場合、コアとなる金属、シェルとなる金属はそれぞれ単独でもよいし、複合金属でもよい。また、該金属粒子をコア（核）にして、金属化合物（この場合の金属はコアと同じでも異なってもよい）をシェルにした粒子であってもよい。これらの場合の反応容器も、同様の静的混合器でもよいし、上記のように攪拌混合器でもよい。このコア／シェル型粒子を製造する方法は、特に制限がなく、常法によることができる。

#### 【0069】

本発明方法により製造される粒子分散液中の粒子の濃度は、特に制限するものではなく、また、得られた液は濃縮常法により濃縮できるが、最初の製造時で濃度は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1～20質量%である。また、粒子成長処理後は、好ましくは0.1質量%である。また、導電材料や記録材料などの塗布液として用いる場合は、各用途によって異なるが好ましく



は粒子 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上である。しかしこれに制限されるものではない。

混合器および／または反応容器の外に、多段の限外ろ過装置を設置し、該混合器および／または反応容器中の金属粒子分散液中に溶解している塩などを連続的に除去することが好ましい。

多段の限外ろ過装置とは、例えばザルトリウス AG 社製の V i v a F l o w 50 (商品名) のような細いチューブ状の限外ろ過膜を複数直列および／または並列に組合わせたものであり、これに分散媒を添加しながら金属粒子を含有するコロイド分散液を通すことにより効率的に脱塩および濃縮できる。限外ろ過膜を通すコロイド分散液の流量は、コロイド溶液の濃度、分散剤の種類などにより適宜設定できるが、限外ろ過膜 1 経路当たり、10 ml ～ 1000 ml が好ましく、100 ml ～ 500 ml がより好ましい。限外ろ過後のコロイド分散液の伝導度は 1 mS / cm 以下であることが望ましい。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0071】

##### 実施例 1

##### (銀微粒子の調製)

硝酸銀 85 g を水 5000 ml に溶解し、硝酸銀水溶液を調製した。次に、還元剤溶液として、硫酸第一鉄 7 水和物 210 g、クエン酸 1 水和物 420 g を水 5000 ml に溶解し、硫酸第一鉄水溶液を調製した。

上記還元剤溶液 (溶液 Y) および硝酸銀溶液 (溶液 X) を図 1 に示した静的混合装置に導入して銀微粒子を調製した。すなわち第 1 ノズル 34 より室温 (25℃) において溶液 Y を混合室 20 に直進流 A として噴出した。混合室 20 噴出時における溶液 Y の流速は 360 ml / sec とした。第 1 ノズル 34 の口径  $D_2$  は 0.13 mm である。第 2 ノズル 36 からは室温 (25℃) に保った溶液 X を直交流 B として噴出した。第 2 ノズル 36 の口径  $D_3$  は 1.3 mm であり、溶液 X

の噴出速度は  $3.6 \text{ m/sec}$  であった。減速領域は直径  $4.0 \text{ mm}$  ( $D_1$ ) の円筒形状を有する混合室 20 であり、排出口の直径  $D_4$  は  $2.0 \text{ mm}$  である。第 2 ノズル 36 の位置 (中心) は Z 方向に第 1 ノズル 34 の先端から  $2 \text{ mm}$  の位置とした。また、混合室の長さ  $L$  は  $12 \text{ mm}$  であった。

有限差分法を用いた数値流体解析 (アールフロウ社製、解析コード R-Flow を使用) により、第 1 ノズル 34 から噴出された直進流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) を計算した。その結果は、ほぼ  $300 \text{ m/sec}$  であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向におよそ  $5 \sim 10 \text{ mm}$  の位置と計算された。

得られた反応混合溶液を多段限外濾過による脱塩と濃縮を行い、微粒子コロイド分散物を得た。限外濾過にはザルトリウス AG 社製の Viva Flow 50 (商品名) を用いた。

得られた微粒子コロイド分散物中の銀微粒子を、冷却可能な透過電子顕微鏡を用いた顕微鏡写真により観察した結果、平均粒子サイズ  $5 \text{ nm}$  で変動係数  $11\%$  であった。

## 【0072】

### 比較例 1

#### (銀微粒子の調製)

図 7 に示す、静的混合装置を用いた以外は実施例 1 と同様に銀微粒子を形成した。図 7 の静的混合装置は、混合室を延長し溶液 X を噴出する第 2 ノズル 36 の中心が第 1 ノズル 34 の先端から Z 方向に  $15 \text{ mm}$  の位置に設置されている点以外は、図 1 の装置と同様の構造である。図 7 に示す符号は、図 1 で説明したものと同一ものを示す。

数値流体解析の結果、第 1 ノズル 34 から噴出された直進流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) は、ほぼ  $5 \text{ m/sec}$  であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向に  $5 \sim 10 \text{ mm}$  の位置と計算された。

得られた銀微粒子を、冷却可能な透過電子顕微鏡を用いた顕微鏡写真により観

察した結果、平均粒子サイズ 5 nm で変動係数 15% であった。

### 【0073】

#### 実施例 2

(銀微粒子の調製)

第 1 ノズル 34 より噴出される溶液 Y の速度を 36 m/sec、第 2 ノズル 36 より噴出される溶液 X の速度を 0.36 m/sec とした以外は実施例 1 と同様にして銀微粒子を調製した。

数値流体解析の結果、第 1 ノズル 34 から噴出された噴流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) は、ほぼ 33 m/sec であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向に 7~9 mm の位置と計算された。

実施例 1 と同様にして冷却可能な透過電子顕微鏡を用いた顕微鏡写真により、得られた銀微粒子を観察した結果、平均粒子サイズ 7 nm で変動係数 13% であった。

### 【0074】

#### 比較例 2

(銀微粒子の調製)

図 7 に示す静的混合装置を用いた以外は実施例 2 と同様に銀微粒子を形成した。

数値流体解析の結果、第 1 ノズル 34 から噴出された噴流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) は、ほぼ 0.1 m/sec であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向に 7~9 mm の位置と計算された。

実施例 2 と同様に観察した結果、得られた銀微粒子は平均粒子サイズ 8 nm で変動係数 28% であった。

### 【0075】

実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 の結果より、実施例の変動係数は比較例に対して 27~54% 改善され、本発明にかかる製造方法で製造した銀微粒子は単分散であった。また、該効果は直進流の速度が低い場合にも有効であることがわかつ

た。

### 【0076】

#### 実施例 3

##### (白金微粒子の調製)

塩化白金 (IV) 酸 6 水和物 1.2 g、ポリビニルピロリドン (平均分子量 10000) 100 g を水/エタノール (容量比 1/1) 混合溶媒 5000 ml に溶解して塩化白金酸溶液を調製した。また、N-メチル-p-アミノフェノール硫酸塩 110 g を水/エタノール (容量比 1/1) 混合溶媒 5000 ml に溶解して還元剤溶液を調製した。両方の溶液全量を除酸素し 50℃ に保った。

上記還元剤溶液 (溶液 Y) および塩化白金酸溶液 (溶液 X) を図 1 に示した静的混合装置に導入して白金微粒子を調製した。第 1 ノズル 34 より 50℃ において溶液 Y を混合室 20 に直進流 A として噴出した。混合室 20 噴出時における溶液 X の流速は 360 m/sec とした。第 2 ノズル 36 からは 50℃ に保った溶液 X を直交流 B として噴出した。溶液 X の噴出速度は 3.6 m/sec とした。

数値流体解析の結果、第 1 ノズル 34 から噴出された直進流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) は、ほぼ 300 m/sec であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向におよそ 5 ~ 10 mm の位置と計算された。

得られた白金微粒子を、透過電子顕微鏡を用いて観察した結果、平均粒子サイズ 5 nm で変動係数 14 % であった。

### 【0077】

#### 比較例 3

##### (白金微粒子の調製)

静的混合装置に図 7 に示す装置を用いた以外は実施例 3 と同様にして、白金微粒子を調製した。

数値流体解析の結果、第 1 ノズル 34 から噴出された噴流が第 2 ノズル 36 の位置まで進行した場合の噴出時の最大速度の方向における速度 (Z 方向の成分) は、ほぼ 5 m/sec であった。また、溶液 Y が形成する渦粘性が最大になる位

置は、第 1 ノズルの先端から Z 方向におよそ 5 ～ 1.0 mm の位置と計算された。

得られた白金微粒子を、透過電子顕微鏡を用いて観察した結果、平均粒子サイズ 6 nm で変動係数 21 % であった。

#### 【0 0 7 8】

本発明にかかる製造方法で製造した白金微粒子は、変動係数が比較例に対して 33 % 改善され、単分散であった。

以上の結果より、本発明にかかる製造方法は、還元反応を利用した金属粒子形成において、単分散な金属粒子を得る上で有効であることがわかった。

#### 【0 0 7 9】

##### 【発明の効果】

本発明の製造方法により、平均粒子サイズが 1  $\mu$  m 以下のサイズのそろった単分散な金属微粒子（ナノ粒子）を連続的に合成することができる。また、さらにこの粒子を結晶成長させることにより、より大サイズの単分散粒子、及び、コア－シェル型の粒子を形成することができる。

金属粒子は導電材料や記録材料に用いられるが、単分散な粒子を用いることで S / N の向上や高密度化することが知られている。本発明の方法により、該要求に適合する金属粒子を製造することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の金属粒子の製造方法に用いられる静的混合装置の概念図である。

##### 【図 2】

静的混合装置の混合室に形成された渦粘性を説明する模式図である。

##### 【図 3】

糸線状の噴出流形状を形成するオリフィスの形状を説明する説明図である。

##### 【図 4】

円錐状の噴出流形状を形成するオリフィスの形状を説明する説明図である。

##### 【図 5】

薄膜状でスリット状の噴出流形状を形成するオリフィスの形状を説明する説明図である。

**【図 6】**

薄膜状で扇状の噴出流形状を形成するオリフィスの形状を説明する説明図である。

**【図 7】**

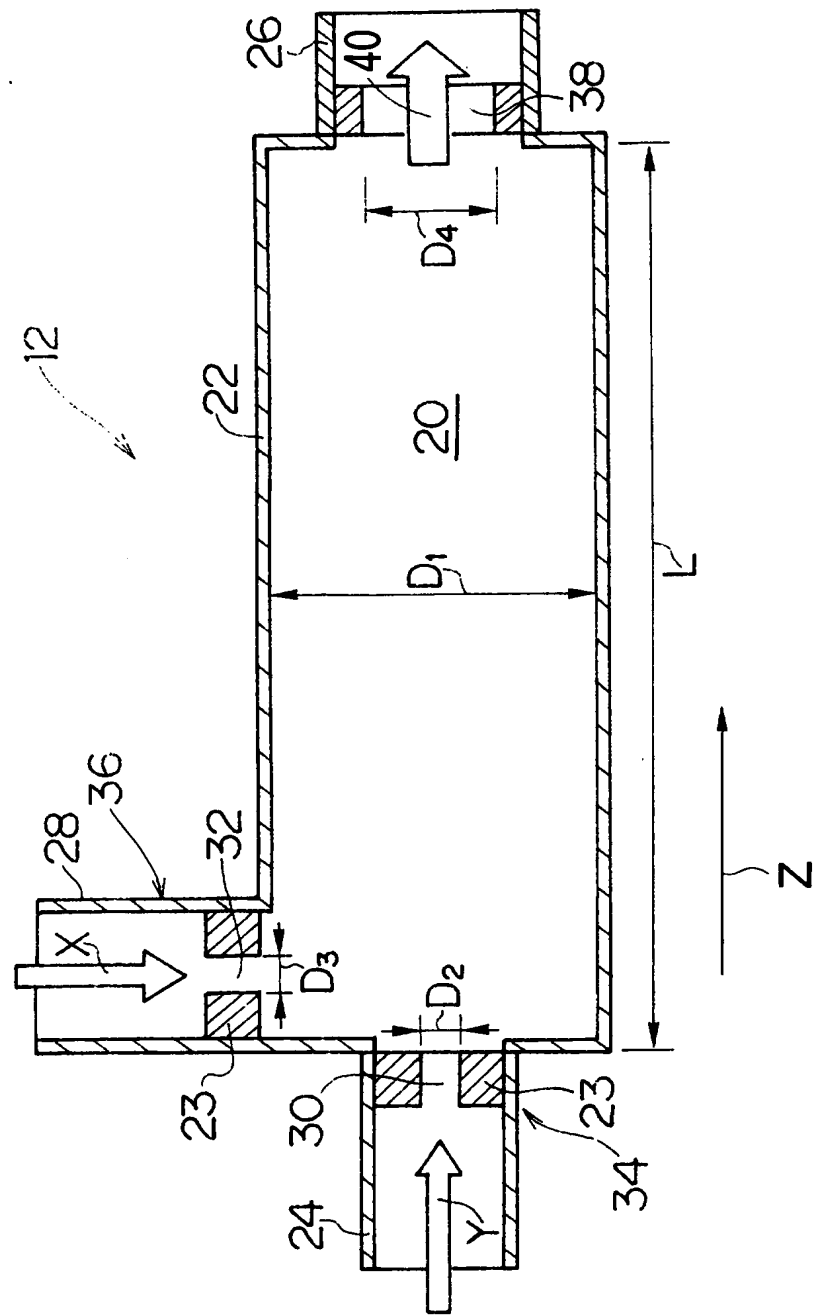
比較例の金属粒子の製造方法に用いられる静的混合装置の概念図である。

**【符号の説明】**

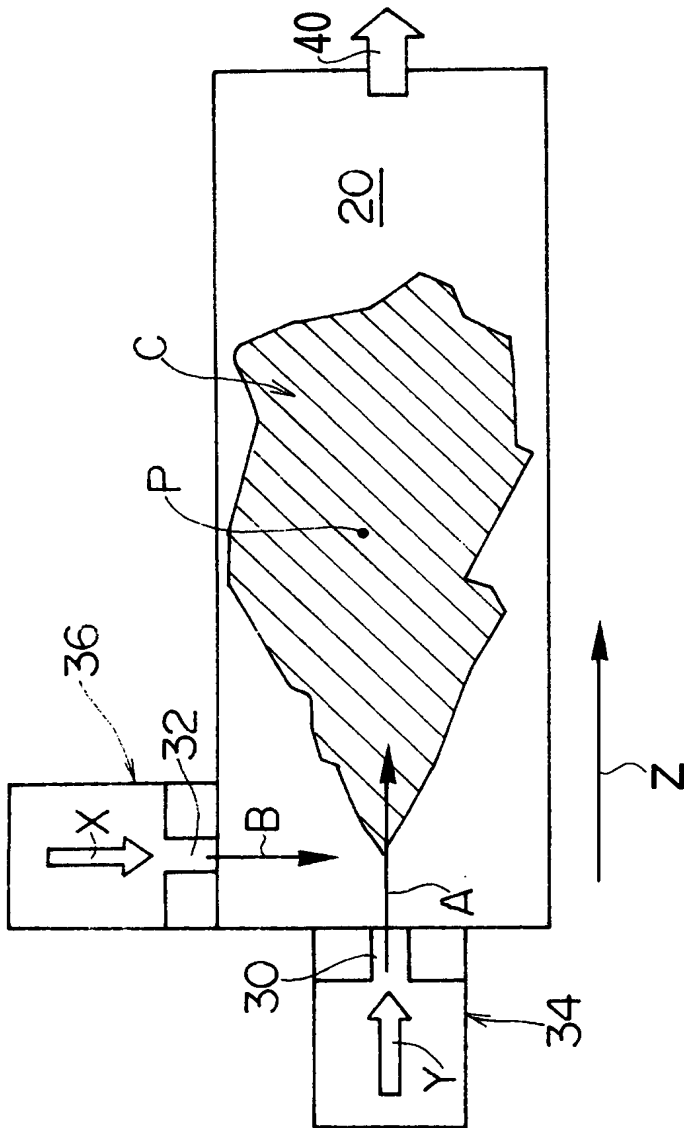
- 1 2 静的混合装置
- 2 0 混合室
- 2 2 混合器
- 2 4 第 1 の導管
- 2 6 排出管
- 2 8 第 2 の導管
- 3 0 第 1 のオリフィス
- 3 2 第 2 のオリフィス
- 3 4 第 1 ノズル
- 3 6 第 2 ノズル
- 3 8 第 3 のオリフィス
- 4 0 反応混合液

【書類名】 図面

【図 1】

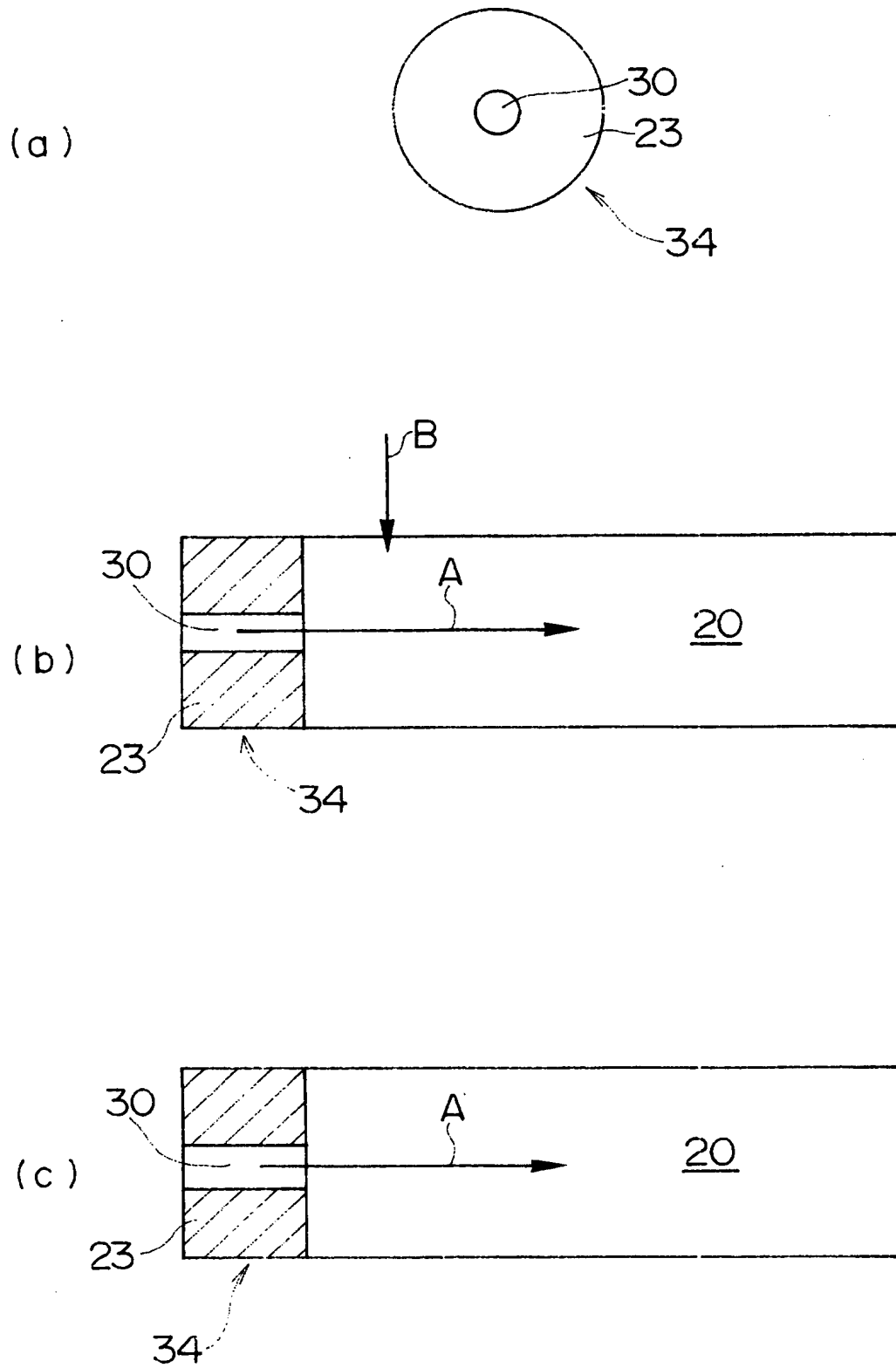


【図 2】

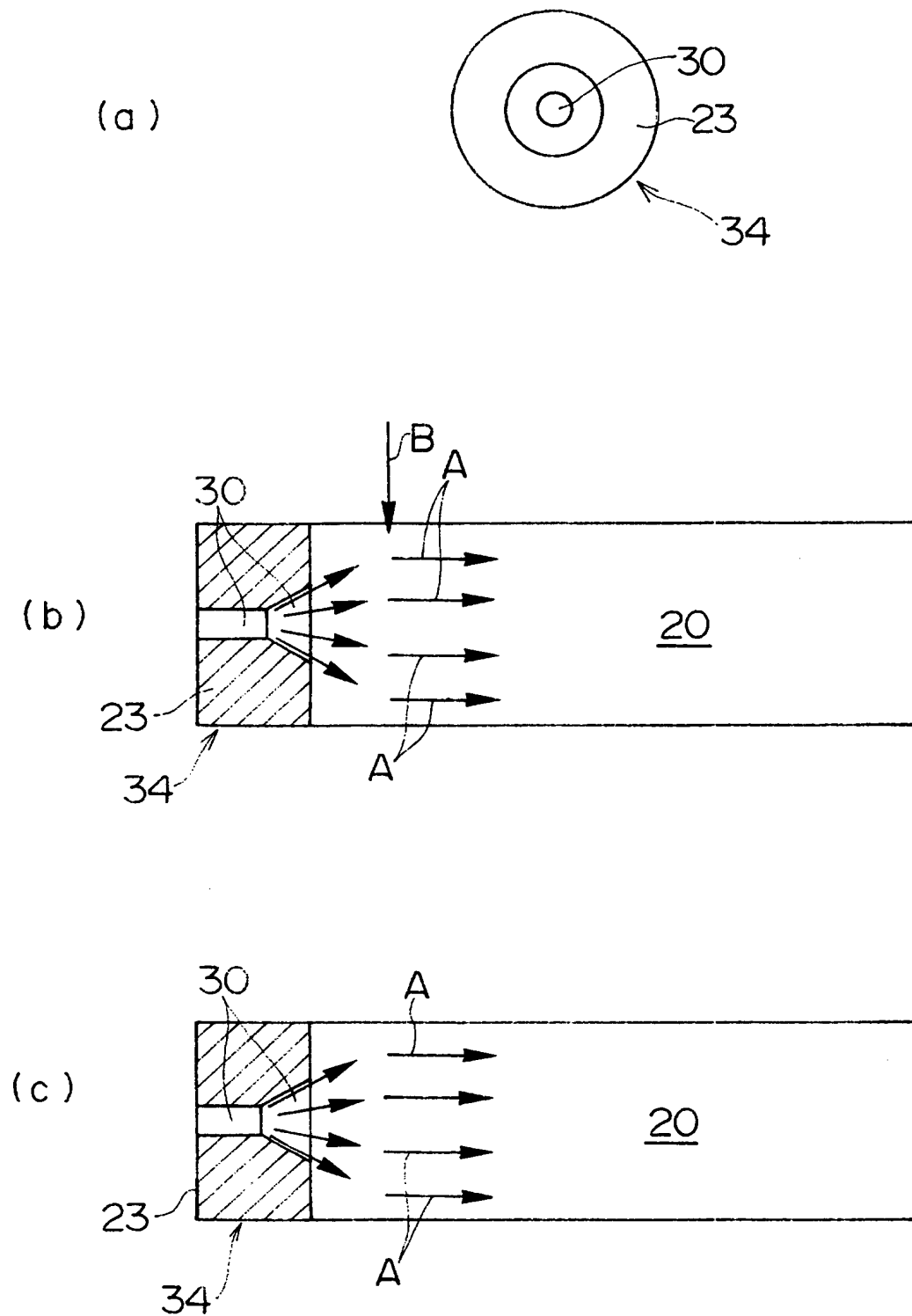




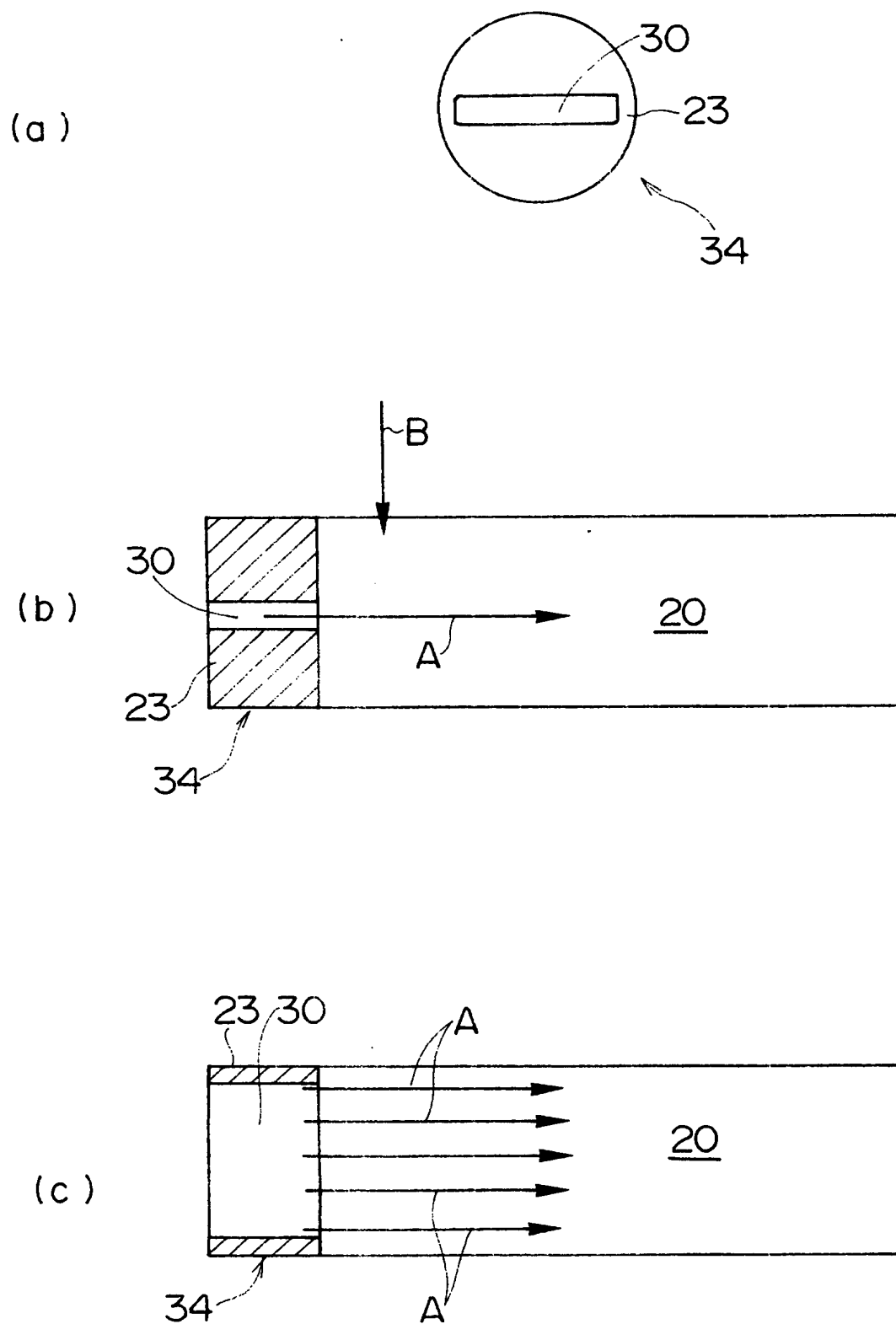
【図 3】



【図 4】

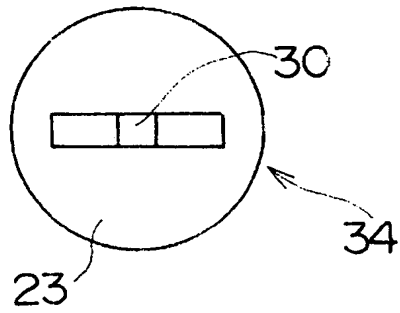


【図 5】

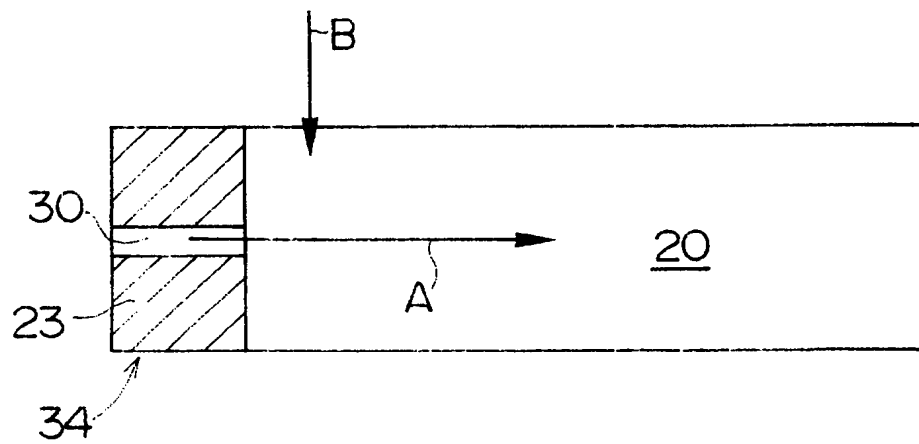


【図 6】

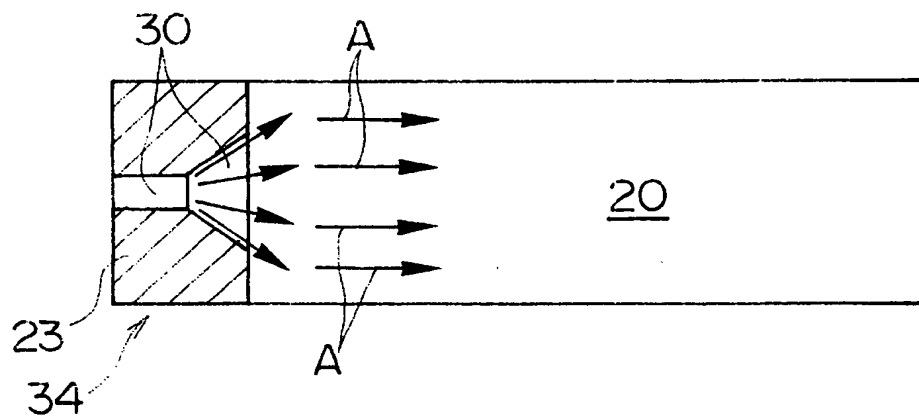
(a)



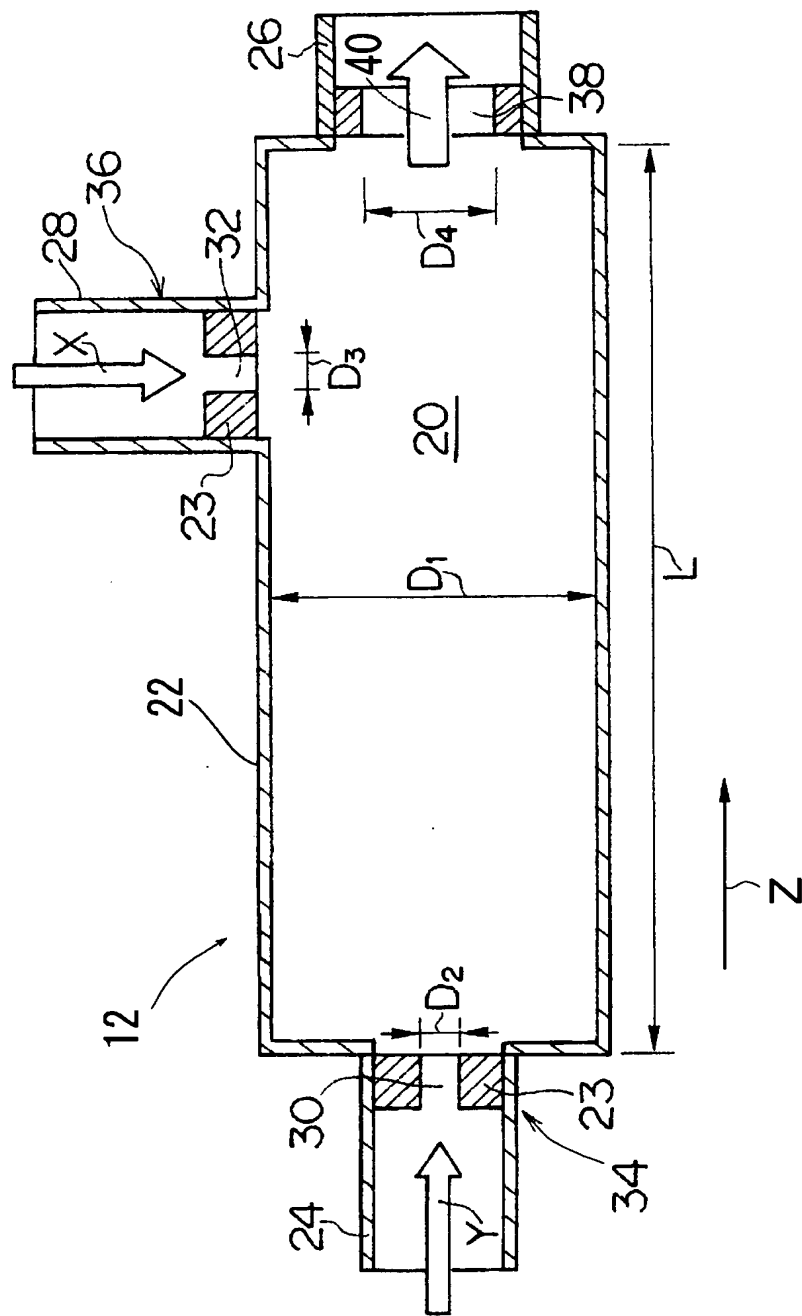
(b)



(c)



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイズのそろった金属粒子を連続的に製造する。

【解決手段】 金属塩溶液と還元剤溶液とをそれぞれのノズルから混合室に噴出して混合反応させるとともに混合反応液を前記混合室の径よりも小さな口径の排出口から排出することで金属粒子を製造する方法であって、前記金属塩溶液と還元剤溶液のうちの一方を直進流として前記混合室の径よりも小さな口径のノズルから前記混合室に噴出し、前記直進流が前記混合室に噴出されて形成される渦粘性が最大になる以前の位置に、他方の液を前記直進流に対してほぼ直交する直交流として噴出する金属粒子の製造方法。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成18年12月 5日  
【あて先】 特許庁長官 中嶋 誠 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2002-287810  
【承継人】  
    【識別番号】 306037311  
    【氏名又は名称】 富士フイルム株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100076439  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 飯田 敏三  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 閉鎖事項全部証明書 1  
    【援用の表示】 平成18年11月20日付で提出した特許第1875901号移  
    転登録申請書に添付したものを援用する。  
    【物件名】 会社分割承継証明書 1  
    【援用の表示】 平成18年11月20日付で提出した特許第1875901号移  
    転登録申請書に添付したものを援用する。  
【包括委任状番号】 0613684

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 6 年 1 0 月 2 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号  
氏 名 富士フイルムホールディングス株式会社



特願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 0 6 0 3 7 3 1 1 ]

1. 変更年月日 2 0 0 6 年 1 0 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号

氏 名 富士フイルム株式会社